

10.09.2004

JP 04/13574

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 2月 5日

REC'D 28 OCT 2004

WIPO

PCT

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-029981
[ST. 10/C]: [JP 2004-029981]

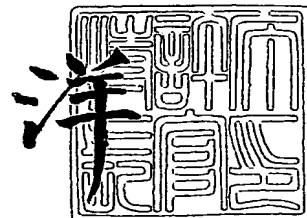
出 願 人
Applicant(s): 太陽化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P040205-01
【提出日】 平成16年 2月 5日
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内
 【氏名】 北畑 幸一
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内
 【氏名】 寺本 華奈江
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内
 【氏名】 柳 正明
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内
 【氏名】 南部 宏暢
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内
 【氏名】 山崎 義樹
【特許出願人】
 【識別番号】 000204181
 【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号
 【氏名又は名称】 太陽化学株式会社
 【代表者】 山崎 長宏
 【電話番号】 0593(47)5413
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 055594
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

0.8～20 nmの六方構造の細孔と50 nm～10 μmの平均粒子径を有する多孔質シリカを有機色素で処理して得られる水分散性色素製剤。

【請求項 2】

界面活性剤を少なくとも1種含有した請求項1記載の水分散性色素組成物。

【請求項 3】

界面活性剤が、ポリグリセリン脂肪酸エステルを構成するポリグリセリンの70%以上が重合度3以上であるポリグリセリン脂肪酸エステルである請求項2記載の水分散性色素組成物。

【請求項 4】

請求項1～3いずれか記載の水分散性色素製剤を含有した水分散性色素組成物。

【請求項 5】

請求項1～4いずれか記載の水分散性色素組成物を含有するインク

【請求項 6】

請求項1～4いずれか記載の水分散性色素組成物を含有する飲食品

【請求項 7】

請求項1～4いずれか記載の水分散性色素組成物を含有する化粧品。

【書類名】明細書

【発明の名称】水分散性色素製剤

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐水性、耐光性、水分散性、発色性に優れた新規な水分散性色素製剤及び該製剤を含有した水分散性色素組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

色素は、水やアルコール、油に溶解しない粒子があるかないかで、大きく、染料と顔料の2種類に分けられる。

従来、水やアルコール、油に溶解しない粒子がない染料は高い発色が得られるが、耐水・耐光性が悪いという問題を有していた。

一方、水やアルコール、油に溶解しない粒子がある顔料は、耐水・耐光性が良好であるが、発色が悪いという問題を有していた。

【0003】

特に、インクジェット用インクを用いた印刷物において、染料の持つ発色性と顔料の持つ耐水・耐光性を合わせ持ったインク印刷物を得ることは、消費者の要求にこたえる意味で商品価値を向上させるものである。

【0004】

このような欠点を補う方法としては、例えば、平均細孔径が10nmより大きく35nmより小さいメソポーラスシリカを記録シートに含有させるという様に記録シート側を加工することにより、インクの耐水性・耐光性を向上させる方法が知られている。(例えば、特許文献1参照。)

【0005】

しかしながら、このような記録シートに印刷された印刷物の耐水性、耐光性の向上効果は十分に満足されるものではない。

【0006】

一方、色素側を加工する方法として、例えばモンモリロナイトや雲母に代表される層状粘土鉱物と水溶性染料から得られる顔料組成物の製法及び化粧料(例えば、特許文献2～4参照。)が知られている。

【0007】

しかしながら、上記方法によって得られる着色顔料は耐光性が十分とはいえず、また顔料同士が2次凝集を起こしやすいという問題があり、色素の発色性、耐水性、耐光性を長期間持続させようとする課題は、ある程度改良されているものの、その効果は必ずしも十分に満足されるものではない。

【0008】

【特許文献1】特開2001-179086号公報(第2～7頁)

【特許文献2】特開昭53-113036号公報(第1～8頁)

【特許文献3】特開昭61-111367号公報(第1～7頁)

【特許文献4】特開昭63-90573号公報(第1～6頁)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、耐水性、耐光性、水分散性、発色性に優れた新規な水分散性色素製剤及び該製剤を含有した水分散性色素組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

すなわち、本発明は、1～20nmの六方構造の細孔を有し、50nm～10μmの平均粒子径を持つ多孔質シリカを有機色素で処理することにより得られる外観色が鮮明で、優れた耐光性、分散性を示す水分散性色素製剤及び該製剤を含有した水分散性色素組成物

に関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、外観色が鮮明で、優れた耐光性、耐水性、分散性を示す水分散性色素製剤及び該製剤を含有した水分散性色素組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の水分散性色素製剤は、平均細孔径、平均粒子径が特定の範囲にある六方構造の細孔を有する、多孔質シリカに有機色素が担持されてなるものである。

【0013】

本発明における多孔質シリカにおける細孔の平均細孔径は0.8 nm未満であると、多孔質シリカへの有機色素の吸着が十分でなく、20 nmを超えると多孔質シリカへの有機色素の吸着の持続性が十分でない。従って、上記観点から、本発明における細孔の平均細孔径は、0.8～20 nmであり、好ましくは1～10 nmであり、最も好ましくは2～5 nmである。

【0014】

本発明における多孔質シリカにおける細孔の平均粒子径は50 nm未満であると、有機色素の安定性が不十分であり、10 μ mを超えると水分散性が著しく劣る。従って、上記観点から、本発明における細孔の平均粒子径は、50 nm～10 μ mであり、好ましくは50 nm～5 μ mであり、更に好ましくは50 nm～500 nmであり、最も好ましくは50 nm～300 nmである。

【0015】

本発明における多孔質シリカの比表面積は特に限定されるものではないが、好ましくは400 m²/g～1500 m²/gであり、さらに好ましくは600 m²/g～1200 m²/gである。多孔質シリカの比表面積が上記範囲より小さい場合には多孔質シリカへの有機色素吸着が十分でない場合があり、比表面積が上記範囲より大きいものは、製造するのが実質的に困難である。

【0016】

本発明における多孔質シリカの細孔容積は特に限定されるものではないが、好ましくは、0.1 cm³/g～3.0 cm³/gであるようにコントロールされたものが良く、更に好ましくは、0.2 cm³/g～2.0 cm³/gであるようにコントロールされたものが良い。細孔容量が上記範囲より小さいものものでは、多孔質シリカへの有機色素の吸着量が十分でない場合があり、細孔容量が上記範囲より大きいものは、製造するのが実質的に困難である。

【0017】

本発明における細孔の形状はX線回折等により確認することができる。平均細孔径、比表面積、細孔容量は公知のBET法による窒素吸着等温線から求めることができる。平均粒子径はレーザー回折法又は、動的光散乱法により測定することができる。

【0018】

本発明における多孔質シリカの製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、無機原料を有機原料と混合し、反応させることにより、有機物を鋳型としてそのまわりに無機物の骨格が形成された有機物と無機物の複合体を形成させた後、得られた複合体から、有機物を除去する方法が挙げられる。

【0019】

有機原料と無機原料の混合法は、特に限定されるものではないが、無機原料に重量比で2倍以上のイオン交換水を添加後、40℃～80℃で1時間以上攪拌した後に、有機原料を添加することが好ましい。

【0020】

有機原料と無機原料との混合比は特に限定されるものではないが、有機原料：無機原料の比は好ましくは重量比で1：0.1～1：5、更に好ましくは1：0.1～1：3であ

る。

【0021】

有機原料と無機原料を反応させる際の pH 条件は特に限定されるものではないが、好ましくは pH 11 以上で 1 時間以上攪拌し、pH を 8.0~9.0 とした後、1 時間以上混合反応させることが好ましい。

【0022】

無機原料は、珪素を含有する物質であれば特に限定されない。珪素を含有する物質としては、例えば、層状珪酸塩、非層状珪酸塩等の珪酸塩を含む物質及び珪酸塩以外の珪素を含有する物質が挙げられる。層状珪酸塩としては、ガネマイト ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、ジ珪酸ナトリウム結晶 ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)、マカタイト ($\text{NaHSi}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、アイラアイト ($\text{NaHSi}_8\text{O}_{17} \cdot \text{XH}_2\text{O}$)、マガディアイト ($\text{Na}_2\text{HSi}_{14}\text{O}_{29} \cdot \text{XH}_2\text{O}$)、ケニヤアイト ($\text{Na}_2\text{HSi}_{20}\text{O}_{41} \cdot \text{XH}_2\text{O}$) 等が挙げられ、非層状珪酸塩としては、水ガラス (珪酸ソーダ)、ガラス、無定形珪酸ナトリウム、テトラエトキシシラン (TEOS)、テトラメチルアンモニウム (TMA) シリケート、テトラエチルオルトシリケート等のシリコンアルコキシド等が挙げられる。また、珪酸塩以外の珪素を含有する物質としては、シリカ、シリカ酸化物、シリカー金属複合酸化物、シリカと金属酸化物等が挙げられ、例示した珪素を含有する物質は、それぞれ単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。

【0023】

有機原料としては、陽イオン性、陰イオン性、両性、非イオン性の界面活性剤、高分子ポリマー等が挙げられ、これは単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。

【0024】

陽イオン性界面活性剤としては、第 1 級アミン塩、第 2 級アミン塩、第 3 級アミン塩、第 4 級アンモニウム塩等が挙げられ、これらの中では第 4 級アンモニウム塩が好ましい。アミン塩は、アルカリ性域では分散性が不良のため、合成条件が酸性域でのみ使用されるが、第 4 級アンモニウム塩は、合成条件が酸性、アルカリ性のいずれの場合にも使用することができる。

第 4 級アンモニウム塩としては、オクチルトリメチルアンモニウムクロリド、オクチルトリメチルアンモニウムブロミド、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、デシルトリメチルアンモニウムクロリド、デシルトリメチルアンモニウムブロミド、デシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルトリメチルアンモニウムブロミド、ベヘニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ペンシルトリメチルアンモニウムクロリド、ペンシルトリメチルアンモニウムブロミド、ペンシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル (炭素数 8~22) トリメチルアンモニウム塩が好ましい。

【0025】

陰イオン性界面活性剤としては、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等が挙げられ、なかでも、セッケン、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化オレフィン、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩及び高級アルコールリン酸エステル塩等が好ましく、これは単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。

【0026】

両性界面活性剤としては、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ステアリルジメチ

ルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等が好ましく、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0027】

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン酸誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のエーテル型のものや、ポリオキシエチレンアルキルアミン等の含窒素型のものが好ましく、これは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0028】

無機原料として、層状珪酸塩以外の珪素を含有する物質、例えばシリカ (SiO_2) 等の酸化珪素を使用する場合は、カネマイト等の層状シリケートをまず形成し、この層間に有機物による鑄型を挿入し、鑄型が存在しない層間をシリケート分子で繋ぎ、その後有機物による鑄型を除去して細孔を形成することができる。また、水ガラス等の非層状珪酸塩を使用する場合は、鑄型の周囲にシリケートモノマーを集合させ、重合してシリカを形成し、次に鑄型を取り除いて細孔を形成することができる。

【0029】

一方、有機材料として界面活性剤を使用し、界面活性剤を鑄型として細孔を形成する場合は、鑄型としてミセルを利用することができる。また、界面活性剤のアルキル鎖長をコントロールすることにより、鑄型の径を変化させ、形成する細孔の径を制御することができる。さらに、界面活性剤と共にトリメチルベンゼン、トリプロピルベンゼン等の比較的疎水性の分子を添加することにより、ミセルが膨張し、更に大きな細孔の形成が可能となる。これらの方法を利用することにより、最適な大きさの細孔が形成できる。

【0030】

無機原料と有機原料を混合する場合、適当な溶媒を用いても良い。溶媒としては、特に限定されるものではないが、水、アルコール等が挙げられる。

【0031】

有機物と無機物の複合体から有機物を除去する方法としては、複合体を濾取し、水等により洗浄、乾燥した後、 400°C ～ 600°C で焼成する方法や、有機溶媒等により抽出する方法が挙げられる。

【0032】

本発明における多孔質物質は、アミノ基含有珪素化合物を結合担持させることが好ましい。

【0033】

アミノ基含有珪素化合物としては、特に限定するものではないが、1個以上のアミノ基と、多孔質物質表面の水酸基との結合に供される1個の結合官能基とを備えたもの、例えば(3-アミノプロピル)メチルエトキシシランの他、2個以上のアミノ基を備えるBis(3-アミノプロピル)メチルエトキシシランやTris(3-アミノプロピル)エトキシシラン等が用いられる。

アミノ基含有珪素化合物の結合担持方法としては特に限定されるものではないが、例えば、水等に分散混合し、担持させ、更に必要に応じて乾燥すれば良い。

【0034】

本発明において有機色素とは特に限定されるものではないが、酸性染料、塩基性染料、建染染料、直接染料、油溶性染料、反応染料、有機顔料、天然色素等が挙げられる。

【0035】

酸性染料としては、特に限定されるものではないが、例えばC. I. アシッドオレンジ7、C. I. アシッドオレンジ19、C. I. アシッドバイオレット49、C. I. アシッドブラック2、C. I. アシッドブラック7、C. I. アシッドブラック24、C. I. アシッドブラック26、C. I. アシッドブラック31、C. I. アシッドブラック52、C. I. アシッドブラック63、C. I. アシッドブラック112、C. I. アシッド

ドブラック118、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー22、C. I. アシッドブルー40、C. I. アシッドブルー59、C. I. アシッドブルー93、C. I. アシッドブルー102、C. I. アシッドブルー104、C. I. アシッドブルー113、C. I. アシッドブルー117、C. I. アシッドブルー120、C. I. アシッドブルー167、C. I. アシッドブルー229、C. I. アシッドブルー234、C. I. アシッドレッド1、C. I. アシッドレッド6、C. I. アシッドレッド32、C. I. アシッドレッド37、C. I. アシッドレッド51、C. I. アシッドレッド52、C. I. アシッドレッド80、C. I. アシッドレッド85、C. I. アシッドレッド87、C. I. アシッドレッド92、C. I. アシッドレッド94、C. I. アシッドレッド115、C. I. アシッドレッド180、C. I. アシッドレッド256、C. I. アシッドレッド315、C. I. アシッドレッド317、褐色201号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、黄色402号、黄色403号、黄色406号、黄色407号、黒色401号、紫色401号、青色1号、青色2号、青色202号、青色203号、青色205号、赤色2号、赤色3号、赤色102号、赤色104号、赤色105号、赤色106号、赤色201号、赤色227号、赤色230号、赤色231号、赤色232号、赤色401号、赤色502号、赤色503号、赤色504号、赤色506号、緑色3号、緑色201号、緑色205号、緑色401号、緑色402号、橙色205号、橙色207号、橙色402号等が挙げられる。

塩基性染料としては、特に限定されるものではないが、例えばC. I. ベーシックイエロー11、C. I. ベーシックイエロー28、C. I. ベーシックバイオレット3、C. I. ベーシックバイオレット7、C. I. ベーシックバイオレット14、C. I. ベーシックバイオレット27、C. I. ベーシックブラック2、C. I. ベーシックブルー1、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. ベーシックブルー7、C. I. ベーシックブルー9、C. I. ベーシックブルー24、C. I. ベーシックブルー25、C. I. ベーシックブルー26、C. I. ベーシックブルー28、C. I. ベーシックブルー29、C. I. ベーシックレッド1、C. I. ベーシックレッド2、C. I. ベーシックレッド9、C. I. ベーシックレッド12、C. I. ベーシックレッド13、C. I. ベーシックレッド14、C. I. ベーシックレッド37、赤色213号、赤色214号等が挙げられる。

建染染料としては、特に限定されるものではないが、例えばC. I. バットブルー1、青色201号、青色204号、赤色226号等が挙げられる。

直接染料としては、特に限定されるものではないが、例えばC. I. ダイレクトイエロー11、C. I. ダイレクトイエロー12、C. I. ダイレクトイエロー17、C. I. ダイレクトイエロー23、C. I. ダイレクトイエロー25、C. I. ダイレクトイエロー29、C. I. ダイレクトイエロー42、C. I. ダイレクトイエロー61、C. I. ダイレクトイエロー71、C. I. ダイレクトオレンジ26、C. I. ダイレクトオレンジ34、C. I. ダイレクトオレンジ39、C. I. ダイレクトオレンジ44、C. I. ダイレクトオレンジ46、C. I. ダイレクトオレンジ60、C. I. ダイレクトグリーン59、C. I. ダイレクトバイオレット47、C. I. ダイレクトバイオレット48、C. I. ダイレクトバイオレット51、C. I. ダイレクトブラウン109、C. I. ダイレクトブラック17、C. I. ダイレクトブラック19、C. I. ダイレクトブラック32、C. I. ダイレクトブラック51、C. I. ダイレクトブラック71、C. I. ダイレクトブラック108、C. I. ダイレクトブラック146、C. I. ダイレクトブラック154、C. I. ダイレクトブラック166、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー6、C. I. ダイレクトブルー22、C. I. ダイレクトブルー25、C. I. ダイレクトブルー71、C. I. ダイレクトブルー86、C. I. ダイレクトブルー90、C. I. ダイレクトブルー106、C. I. ダイレクトブルー203、C. I. ダイレクトブルー264、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. ダイレクトレッド17、C. I. ダイレクトレッド23、C. I. ダイレクトレッド28、C. I. ダイレクトレッド31、C. I. ダイレクトレッド37、C. I.

・ダイレクトレッド80、C. I. ダイレクトレッド81、C. I. ダイレクトレッド83、C. I. ダイレクトレッド201、C. I. ダイレクトレッド227、C. I. ダイレクトレッド242等が挙げられる。

油溶性染料としては、特に限定されるものではないが、例えば黄色201号、黄色204号、黄色404号、黄色405号、紫色201号、青色403号、赤色215号、赤色218号、赤色223号、赤色225号、赤色501号、赤色505号、緑色202号、緑色204号、橙色201号、橙色206号、橙色403号等が挙げられる。

反応染料としては、特に限定されるものではないが、例えばC. I. リアクティブオレンジ16、C. I. リアクティブブラック5、C. I. リアクティブブルー21、C. I. リアクティブブルー27、C. I. リアクティブブルー28、C. I. リアクティブブルー38、C. I. リアクティブレッド21等が挙げられる。

有機顔料としては、特に限定されるものではないが、例えばC. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー83、C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. ピグメントバイオレット23、C. I. ピグメントブルー27、C. I. ピグメントレッド166、黄色205号、黄色401号、青色404号、赤色201号、赤色202号、赤色203号、赤色204号、赤色205号、赤色206号、赤色207号、赤色208号、赤色219号、赤色220号、赤色221号、赤色228号、赤色404号、赤色405号、橙色203号、橙色204号、橙色401号等が挙げられる。

【0036】

天然色素としては例えば、クロロフィル、 β -カロテン、ルテイン、リコペン、クチナシ黄色素、ベニバナ黄色素、ウコン色素、ベニコウジ黄色素、パーム油カロテン、ベニコウジ色素、クチナシ赤色素、ベニバナ赤色素、ビートレッド、コチニール色素、ラック色素、アカネ色素、シソ色素、アカキャベツ色素、アカダイコン色素、ムラサキイモ色素、ムラサキトウモロコシ色素、ブドウ果皮色素、ブドウ果汁色素、ブルーベリー色素、エルダーベリー色素、トウガラシ色素、アナトー色素、クチナシ青、クチナシ黄、ベニバナ黄、ベニコウジ黄、スピルリナ色素、フィコシアニン、カカオ色素、カキ色素等が挙げられる。

【0037】

これらの有機色素は単独もしくは2種以上を組み合わせる用いることができる。

中でも、発色性の良い、染料が好ましく、インク特にインクジェットインクとして使用する場合、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー22、C. I. アシッドブルー40、C. I. アシッドブルー59、C. I. アシッドブルー93、C. I. アシッドブルー102、C. I. アシッドブルー104、C. I. アシッドブルー113、C. I. アシッドブルー117、C. I. アシッドブルー120、C. I. アシッドブルー167、C. I. アシッドブルー229、C. I. アシッドブルー234、C. I. アシッドレッド1、C. I. アシッドレッド6、C. I. アシッドレッド32、C. I. アシッドレッド37、C. I. アシッドレッド51、C. I. アシッドレッド52、C. I. アシッドレッド80、C. I. アシッドレッド85、C. I. アシッドレッド87、C. I. アシッドレッド92、C. I. アシッドレッド94、C. I. アシッドレッド115、C. I. アシッドレッド180、C. I. アシッドレッド256、C. I. アシッドレッド289、C. I. アシッドレッド315、C. I. アシッドレッド317より選ばれる1種又は2種以上が特に好ましい。

【0038】

本発明において、多孔質シリカに有機色素を担持させる方法は、特に限定されるものではなく、例えば、多孔質シリカと適当な溶媒に溶解した有機色素を混合し、または混合した後に必要があれば乾燥処理することにより得ることができる。なお、ここでいう混合とはミキサーやニーダー等通常用いられる混合機を適宜選択し、均質に混合することを指し、混合条件は含有される組成物の混合比及び量等によって適宜設定される。

【0039】

多孔質シリカ中の有機色素量は、特に制限はないが、好ましくは多孔質シリカ100重量部（固形物換算）に対して有機色素が0.01～300重量部であり、更に好ましくは5～100重量部であり、最も好ましくは5～50重量部である。有機色素が上記範囲より多い場合には、全量が多孔質シリカに保持されないため、安定性が劣る場合があり、上記範囲より少ない場合は、期待する発色性が得られない場合がある。

【0040】

更に本発明の水分散性製剤は、必要に応じて湿式粉碎することも可能である。

【0041】

本発明における水分散性色素組成物とは、水分散性色素製剤のみでも良く、目的とする最終製品に使用できる成分をあらかじめ混和したものでも良い。更に分散性向上のため、必要に応じて溶媒、界面活性剤を添加することができる。

【0042】

使用する界面活性剤は、特に限定するものではないが、一般に使用できるものであれば良く、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、レシチン及び酵素分解レシチン等より選ばれる少なくとも1種を使用することができ、重合度3以上のポリグリセリンを70%以上含むポリグリセリン脂肪酸エステルを少なくとも1種使用することが分散性の点より好ましい。これらは単独もしくは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0043】

水分散性色素組成物中の界面活性剤の含有量は特に制限はないが、好ましくは水分散性色素製剤を担持させた多孔質シリカ100重量部（固形物換算）に対して界面活性剤が0.01～80重量部であり、更に好ましくは1～50重量部であり、最も好ましくは1～20重量部である。界面活性剤が上記範囲より少ない場合には、期待する分散性が得られない場合があり、上記範囲より多い場合には、期待する発色性が得られない場合がある。

【0044】

使用する溶媒は、特に限定するものではないが、一般に使用できるものであれば良く、例えば水、グリセリン、エタノール、ヘキサン、アセトン等より選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

【0045】

水分散性色素組成物中の溶媒の含有量は特に制限はないが、好ましくは水分散性色素組成物中の0.1～99重量部であり、更に好ましくは50～99重量部であり、最も好ましくは80～99重量部である。

【0046】

溶媒が上記範囲より少ない場合には、期待する分散性が得られない場合があり、上記範囲より多い場合には、期待する発色性が得られない場合がある。

【0047】

本発明の水分散性色素組成物を製造する際に界面活性剤を添加する時期は、特に限定されず、多孔質シリカに有機色素を担持させる際に有機色素とともに添加してもよく、また、有機色素を担持させた後に添加してもよいが、界面活性剤の添加による効果をより顕著に得られる観点から、有機色素を担持させた後に界面活性剤を添加することが好ましい。

【0048】

更に本発明の水分散性色素組成物は必要に応じて他の成分を適宜配合し、加工することも可能である。ここで、他の成分とは、レシチン、酵素分解レシチン等のリン脂質、クエン酸モノグリセライド、コハク酸モノグリセライド、酢酸モノグリセライド、ジアセチル酒石酸モノグリセライド、乳酸モノグリセライド等の有機酸モノグリセライド、アルギン酸、 β -グルカン、酵母細胞壁、グアガム及びグアガム酵素分解物等の多糖類、ゼイン、ゼラチン及びカゼイン等のタンパク質、デキストリン等の炭水化物、卵殻カルシウム、乳清ミネラル及びシェラック樹脂等の素材やグリセリン、水、アルコール等が挙げられる。

ここでいうレシチンとは商品の一般名称であり、リン脂質の総称である。また、酵素分

解レシチンは、植物レシチンまたは卵黄レシチンをホスホリパーゼAによって脂肪酸エステル部分を限定的に加水分解することで得られるリゾホスファチジルコリン、リゾホスファチジルエタノールアミン、リゾホスファチジルイノシトール及びリゾホスファチジルセリンを中心とするモノアシルグリセロリン脂質、並びにホスホリパーゼDを用いて生成されるホスファチジン酸、リゾホスファチジン酸、ホスファチジルグリセロール及びリゾホスファチジルグリセロールからなる群より選ばれる1種または2種以上である。好ましくは、リゾホスファチジルコリン、リゾホスファチジルエタノールアミン、リゾホスファチジルセリンであり、より好ましくはリゾホスファチジルコリンである。酵素分解に用いるホスホリパーゼは、豚膵臓等の動物起源、キャベツ等の植物起源、またはカビ類等の微生物起源等の由来を問わず、ホスホリパーゼA及び/またはD活性を有したものであれば良い。

上記の酵素分解レシチンは界面活性を有し、その親水基部分に等しくリン酸基を有しており、ポリグリセリン脂肪酸エステルと比較して多孔質シリカ表面の吸着被覆力が著しく強い性質を有している。そのため、多孔質シリカ表面に安定な吸着界面層が形成され、効果的に2次凝集を抑制することができる。

【0049】

更に本発明の水分散性色素組成物は必要に応じてアルギン酸、 β -グルカン、酵母細胞壁、グアガム及びグアガム酵素分解物等の多糖類、ゼイン、ゼラチン及びカゼイン等のタンパク質、デキストリン等の炭水化物、卵殻カルシウム、乳清ミネラル及びシェラック樹脂等の素材やグリセリン、水、アルコール等を適宜配合し、加工することも可能である。

【0050】

本発明の水分散性色素製剤及び組成物は、耐水性、耐光性、水分散性、発色性に優れるという特徴を有しており、外部からの物理・化学的刺激に対しても安定であるという特徴を有している。そのため、優れた発色性を長期間持続することができ、インク、飲食品、化粧料等、各種製品に使用することができる。

【0051】

本発明の水分散性色素組成物は本発明の水分散性製剤が用いられる以外は、通常と同様の方法により製造することができ、本発明の所望の効果が発現されるものが得られるのであれば、水分散性製剤の添加時期や添加方法は限定されない。例えば、インクジェット用インクの場合は、本発明の水分散性製剤と溶剤、界面活性剤、防腐・防カビ剤、pH調整剤等を混合して得られる。溶剤として例えば、水、グリセリンが挙げられる。

【0052】

インクとしては、例えば、インクジェット用インク、ボールペン用インク等が挙げられる。

【0053】

飲食品としては、例えば、ガム、キャンディ、打錠菓子、グミ、チョコレート、ビスケット又はスナック等の菓子、アイスクリーム、シャーベット又は氷菓等の冷菓、清涼飲料、炭酸飲料、嗜好飲料等が挙げられる。

【0054】

化粧品としては、例えば、化粧パウダー、口紅等が挙げられる。

【0055】

中でも、耐水性、耐光性、水分散性、発色性が最も望まれるインクジェット用インクが好ましい。

【0056】

本発明の実施にあたって、水分散性色素製剤の添加量は、使用する製品及び目的に応じて適宜選択でき、特に限定されるものではないが、例えばインクジェット用インクの場合は、好ましくは、インクジェット用インク100重量部に対して0.01~90重量部であり、更に好ましくは1~60重量部であり、最も好ましくは10~60重量部である。水分散性色素製剤の添加量が上記範囲未満では期待される効果が得られない場合があり、上記範囲を超えるときは高価となるため実質的でなくなる場合がある。

【0057】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

細孔の形状は全自動X線回折装置 (RINT ULTIMA II 理学電機株式会社製) により測定した。

平均細孔径、比表面積、吸着容量は公知のBET法による窒素吸着等温線により求めた。

平均粒子径はレーザー回折式粒子径分布測定装置 (HELOS & RODOS SYMPA TEC社製) により測定した。

【実施例】

【0058】

多孔質シリカの製造例 1

日本化学工業 (株) 製の粉末珪酸ソーダ ($\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 2.00$) 50 g を界面活性剤であるオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド [$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$] の 0.1 M 溶液 1000 ml に分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。

その後70℃で加熱・攪拌しながら、2 N の塩酸を添加して、分散液の pH を pH 8.5 に下げ、さらに70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水 1000 ml に分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカ A を得た。

【0059】

得られた多孔質シリカ A には、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカ A の平均細孔径は 2.7 nm、平均粒子径は 380 nm、比表面積は $941 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0060】

多孔質シリカの製造例 2

日本化学工業株式会社製の粉末珪酸ソーダ ($\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 2.00$) を 700℃で6時間、空气中で焼成し、 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の結晶を得た。得られた結晶 50 g をイオン交換水 500 ml に分散させ、25℃において3時間攪拌した後、濾過により固形分を回収して層状シリケートである湿潤カネマイト 50 g (乾燥物換算) を得た。

このカネマイトを乾燥することなく、界面活性剤であるオレイル硫酸エステルナトリウムの 0.1 M 溶液 1000 ml に分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後70℃で加熱・攪拌しながら、2 N の塩酸を添加して、分散液の pH を pH 8.5 に下げ、更に70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水 1000 ml に分散させ攪拌した。この濾過及び分散攪拌の工程を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカ B を得た。

【0061】

得られた多孔質シリカ B は、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、平均細孔径は 2.9 nm、平均粒子径は 350 nm、比表面積は $932 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0062】

多孔質シリカの製造例 3

ポリエチレングリコール 2 g、イオン交換水 15 g 及び 2 N 塩酸 60 ml を 80℃で攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン (TEOS) 4.25 g を添加し、80℃で12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水 1000 ml に分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカ C を得た。

【0063】

得られた多孔質シリカCには、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカCは平均細孔径は2.8 nm、平均粒子径は300 nm、比表面積は928 m²/gであった。

【0064】

多孔質シリカの製造例4

N, N, N-トリメチル-1-ヘキサデシルアンモニウムクロリド29重量%溶液を水酸化物-ハロゲン化物交換樹脂に接触させて調製した水酸化セチルトリメチル (CTMA) 溶液100 gを、テトラメチルアンモニウム (TMA) シリケート (シリカ10%) 水溶液100 gに攪拌しながら混合した。遊離水約6重量%と水和結水約4.5重量%を含み、極限粒子径が約0.02 μmの沈降性水和シリカであるハイシル (Hi Sil) 25 gを添加した。得られた混合物を90℃で1日間反応させた。

得られた固体生成物を濾過して回収し、40℃で乾燥させた。次に生成物を540℃の窒素中で1時間、続いて空气中で6時間焼成することにより多孔質シリカDを得た。

【0065】

得られた多孔質シリカDには、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、平均細孔径は3.9 nm、平均粒子径は1.1 μm、比表面積は945 m²/gであった。

【0066】

多孔質シリカの製造例5

ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム2 g、イオン交換水15 g、2N塩酸60 mlを80℃で攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン (TEOS) 4.25 gを添加し、80℃で12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000 mlに分散させ攪拌した。この濾過及び分散攪拌の工程を5回繰り返してから40℃で24時間乾燥した。

乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカEを得た。

【0067】

得られた多孔質シリカEは、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカEは平均細孔径は3.9 nm、平均粒子径は5.1 μm、比表面積は945 m²/gであった。

【0068】

多孔質シリカの製造例6

製造例1で得られた多孔質シリカA10 gを超純水1000 mlに分散後、N-2 (アミノメチル) 3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン10 g添加し、室温で30分間攪拌させた。混合液を吸引濾過後、得られた固形物120℃で1時間静置乾燥させた。その後、超純水1000 mlに分散させ、10分間攪拌した。混合液をさらに吸引濾過し得られた固形物を40℃で48時間乾燥させて多孔質シリカFを得た。

【0069】

得られた多孔質シリカFは、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、平均細孔径は2.9 nm、平均粒子径495 nm、比表面積は895 m²/gであった。

【0070】

実施例1

ヘキサン800 lに分散させたクロロフィル18 gを多孔質シリカA100 gへ添加混合した後、ホモキサナーを用いて25℃で30分間攪拌した。その後、ロータリーエバポレーターにて溶媒の濃縮除去を行いクロロフィルを含む多孔質シリカA'を118 g得た。この多孔質シリカA'10 gにモノミリスチン酸ペンタグリセリン (ポリグリセンの重合度3以上の割合97%、ポリグリセンの重合度3~11の割合94%) 1 g、酵素分解レシチン1 g、水88 gを添加して本発明の水分散性色素製剤A100 gを得た。この

ときの平均粒子径は430nmであった。

【0071】

実施例2～5

多孔質シリカAの代わりに、多孔質シリカB、C、D又はEを使用した以外は、実施例1と同様にして水分散性色素製剤B～Eを得た。このときの平均粒子径は水分散性色素製剤B: 420nm、水分散性色素製剤C: 380nm、水分散性色素製剤D: 1.5 μ m、水分散性色素製剤E: 6.1 μ mであった。

【0072】

実施例6

ヘキサン8001に分散させたクロロフィル18gを製造例5で調製した多孔質シリカE100gへ添加・混合した後、ホモキサーを用いて25℃で30分間攪拌した。その後、ロータリーエバポレーターにて溶媒の濃縮除去を行いクロロフィルを含む多孔質シリカE'を118g得た。この多孔質シリカE'10gにポリグリセリン脂肪酸エステル(サンソフトA-141E; 太陽化学株式会社製; ポリグリセリンの重合度3以上の割合=74%)12g、水78gを添加して(レディーミルBSG-1/4 アイメックス株式会社製)にて湿式粉碎し、本発明の水分散性色素製剤を得た。このときの平均粒子径は380nmであった。

【0073】

実施例7

イオン交換水10001に溶解させたC. I. アシッドブルー9 10gを多孔質シリカF100gへ添加・混合した後、ホモキサーを用いて25℃で30分間攪拌した。その後、ロータリーエバポレーターにて溶媒の濃縮除去を行いC. I. アシッドブルー9を含む多孔質シリカF'を118g得た。この多孔質シリカF'10gにモノミリスチン酸ペンタグリセリン(ポリグリセリンの重合度3以上の割合97%、ポリグリセリンの重合度3～11の割合94%)1g、酵素分解レシチン1g、水88gを添加して本発明の水分散性色素製剤100gを得た。このときの平均粒子径は450nmであった。

【0074】

実施例8

イオン交換水10001に溶解させたC. I. アシッドブルー9 10gを多孔質シリカA100gへ添加・混合した後、ホモキサーを用いて25℃で30分間攪拌した。その後、ロータリーエバポレーターにて溶媒の濃縮除去を行いC. I. アシッドブルー9を含む多孔質シリカA''を118g得た。この多孔質シリカA''10gにモノミリスチン酸ペンタグリセリン(ポリグリセリンの重合度3以上の割合97%、ポリグリセリンの重合度3～11の割合94%)1g、酵素分解レシチン1g、水88gを添加して本発明の水分散性色素製剤100gを得た。このときの平均粒子径は490nmであった。

【0075】

比較品の多孔質物質の製造例

Beckらの方法(J. Am. Chem. Soc., 114, 1084 (1992))により合成及び焼成することにより、平均細孔径4.1nm、平均粒子径48 μ m、比表面積は712m²/gの比較品の多孔質物質G粉末を得た。

【0076】

比較例1

多孔質シリカAの代わりにこの粉末を添加した以外は実施例1と同様にして水分散性色素製剤を得た。

【0077】

比較例2

多孔質シリカAの代わりに沈降性シリカ(カーブックスCS-7; 塩野義製薬株式会社製)を添加した以外は実施例1と同様にして水分散性色素製剤を得た。

【0078】

比較例3

多孔質シリカ A の代わりにサイクロデキストリン（デキシーパール K-100；塩水港精糖株式会社製）を添加した以外は実施例 1 と同様にして水分散性色素製剤を得た。

【0079】

比較例 4

多孔質シリカ F へ C. I. アシッドブルー 9 を添加しないこと以外は実施例 7 と同様にして水分散性色素製剤を得た。

【0080】

比較例 5

多孔質シリカ F の代わりに比較品の多孔質シリカ G 粉末を添加した以外は実施例 7 と同様にして水分散性色素製剤を得た。

【0081】

比較例 6

多孔質シリカ F の代わりに沈降性シリカ（カープレックス CS-7（塩野義製薬株式会社製））を添加した以外は実施例 7 と同様にして水分散性色素製剤を得た。

【0082】

実施例 9

水 49.8 g、防腐・防カビ剤 0.1 g、pH 調整剤 0.1 g に各実施例又は比較例で得られた水分散性色素製剤 50 g を添加混合し、インクジェットインクを 100 g 調製した。

【0083】

試験例 1

インクジェットインクの分散状態を評価するために、得られたインクを 60℃で 1 ヶ月保存後の状態を目視により評価した。

- ◎：沈殿物の発生が全く認められない
- ：沈殿物の発生が僅かに認められる
- △：沈殿物の発生が認められる
- ×：沈殿物の発生が著しく認められる

【0084】

また、得られたインクジェットインクをサーマルインクジェット試験装置中に組み込み、インクをノズルから、噴出させ印字した。この時比較例 5 および比較例 6 で得られた水分散性色素製剤を添加したインクジェットインクは印刷時途中で目詰まりを起こした。

【0085】

印刷されたインクジェットインクの耐水性を評価するために、水滴を印刷物へ滴下し、60秒後のインクの滲み状態を目視により評価した。

- ◎：インクの滲みが全く認められない
- ：インクの滲みが僅かに認められる
- △：インクの滲みが認められる
- ×：インクの滲みが著しく認められる

【0086】

印刷されたインクジェットインクの発色性を目視により評価した。

- ◎：非常に優れた発色性を示す
- ：優れた発色性を示す
- △：発色性がやや劣る
- ×：発色性が劣る

【0087】

インクの耐光性を評価するために、得られたインクを 5000ルクスで 1 ヶ月間保存後の状態を目視により評価した。

- ◎：退色が全く認められない
- ：退色が僅かに認められる
- △：退色が認められる

×: 退色が著しく認められる
結果は表 1 に示す通りであった。

【0088】

【表 1】

水分散性色素製剤	分散性	耐水性	発色性	耐光性
実施例 7	◎	◎	◎	◎
実施例 8	◎	◎	○	○
比較例 4	◎	×	△	×
比較例 5	△	○	○	○
比較例 6	×	△	△	△

【0089】

以上の結果から、比較例の水分散性色素製剤を使用したものに比べ、実施例の水分散性製剤を使用したインクジェットインクは水分散性、耐水性、発色性、耐光性に優れることが分かる。

3-アミノプロピルメチルジメトキシシランを結合担持させた多孔性物質を使用したインクジェットインクは発色性、耐光性がさらに優れることが分かる。

【0090】

実施例 10

果糖ブドウ糖液 8.5 g、50%クエン酸液 0.6 g、クエン酸 Na 0.04 g、アスコルビン酸 0.1 g、1/5メロン果汁 2.2 g、メロン香料 0.1 g、水 87.46 g に各実施例又は比較例で得られた水分散性色素製剤 1 g を添加混合し、93℃達温後、ペットボトルに充填し、75℃5分間保持させ、清涼飲料水を 100 g 調製した。

【0091】

試験例 2

得られた清涼飲料水の分散性及び耐光性を評価した。

(分散性の評価)

- ◎: 沈殿物の発生が全く認められない
- : 沈殿物の発生が僅かに認められる
- △: 沈殿物の発生が認められる
- ×: 沈殿物の発生が著しく認められる

(耐光性の評価)

- ◎: 退色が全く認められない
- : 退色が僅かに認められる
- △: 退色が認められる
- ×: 退色が著しく認められる

結果は表 2 に示す通りであった。

【0092】

【表 2】

水分散性色素製剤	水分散性	耐光性
実施例 1	◎	◎
実施例 2	◎	◎
実施例 3	◎	◎
実施例 4	○	◎
実施例 5	○	◎
実施例 6	◎	◎
比較例 1	×	○
比較例 2	△	△
比較例 3	×	△

【0093】

以上の結果から、比較例の水分散性色素製剤を使用したものに比べ、実施例の水分散性製剤を使用した清涼飲料水の水分散性、耐水性、耐光性に優れることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0094】

本発明で得られた、水分散性色素製剤及び該製剤を含有した水分散性色素組成物は、外観色が鮮明で、優れた耐光性、耐水性、分散性を示し、その産業上の利用価値は大である。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 色素は、水やアルコール、油に溶解しない粒子があるかないかで、大きく、染料と顔料の2種類に分けられる。従来、水やアルコール、油に溶解しない粒子がない染料は高い発色が得られるが、耐水・耐光性が悪いという問題を有していた。一方、水やアルコール、油に溶解しない粒子がある顔料は、耐水・耐光性が良好であるが、発色が悪いという問題を有していた。本発明は、耐水性、耐光性、水分散性、発色性に優れた新規な水分散性色素製剤及び該製剤を含有した水分散性色素組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 0.8～20 nmの六方構造の細孔と50 nm～10 μmの平均粒子径を有する多孔質シリカを有機色素で処理することで本課題を解決する。

特願 2 0 0 4 - 0 2 9 9 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 0 4 1 8 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号

氏 名 太陽化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.